

PCT/JP 03/16906

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09.02.04

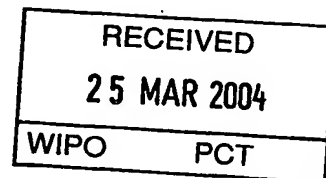
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 1月 7日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-001276  
[ST. 10/C]: [JP 2003-001276]

出 願 人  
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

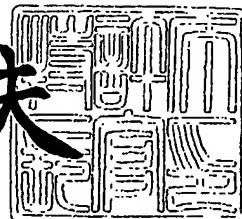


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3018897

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01650

【提出日】 平成15年 1月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 5/16

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社  
                                内

    【氏名】 渡部 功治

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社  
                                内

    【氏名】 鈴木 卓夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000002174

    【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

    【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005083

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電接続フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可塑剤の添加によって粘着性が与えられる樹脂及び室温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂を含む粘着性樹脂組成物からなる粘着性樹脂フィルムと、導電性微粒子によって形成される導電接続フィルムであって、前記粘着性樹脂フィルムは、硬化前の粘着性樹脂フィルムの動的粘弾性に基づく  $\tan \delta$  のピーク温度が  $-20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  の範囲にあり、硬化後の  $\tan \delta$  のピーク温度が  $120^{\circ}\text{C}$  以上であるとともに、前記粘着性樹脂フィルムの任意の位置に導電性微粒子が埋設され、少なくとも前記導電性微粒子の一部が前記粘着性樹脂フィルムから露出してなることを特徴とする導電接続フィルム。

【請求項2】 請求項1に記載の硬化後の粘着性樹脂フィルムに対して、気温  $120^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度  $85\%$ 、試験時間  $12$  時間の条件でプレッシャークーカ試験を行った後の硬化後の粘着性樹脂フィルムの伸び率が  $5\%$  以内であることを特徴とする導電接続フィルム。

【請求項3】 前記粘着性樹脂フィルムが更にジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の導電接続フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性微粒子が粘着性樹脂フィルムの任意の位置に埋設されてなる導電接続フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶ディスプレイ、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器等のエレクトロニクス製品の製造過程において、半導体素子等の小型部品を基板に電氣的に接続する場合には、微細な電極同士を対向させて接続する必要がある。

また、ガラス回路基板の製造過程において、自動車のライト部分等のガラス表面に導通回路を設ける場合、ガラス表面と導通回路の電極面を対向させて接続す

る必要がある。

#### 【0003】

これらの電極を接続する方法として、通常、ハンダや導電ペーストを用いてバンプを接続したり、対向するバンプを直接圧着する方法が用いられている。また、接続後の電極を保護するため、樹脂を用いて接続後の電極を封止する方法が用いられている。

#### 【0004】

しかし、微細な電極は接続距離が短いため、短時間のうちに樹脂を均一に注入して封止することは困難だった。また、ガラス表面に導通回路を接続する場合、ハンダによる接続では接続部分が高温になり過ぎるという問題が発生していた。

#### 【0005】

そこで、このような問題を解決すべく、導電性微粒子と絶縁性の粘着剤とを混ぜ合わせてフィルム状又はペースト状に形成した異方導電性粘着剤が検討されている。

#### 【0006】

しかし、従来のフィルム状の異方導電性粘着剤では、電極又はバンプの上に加熱圧着によって導電性微粒子を押しつけて電極を封止した場合、電極と導電性微粒子との間に絶縁性の粘着剤が残って接続信頼性を低下させてしまうという問題があった（例えば、特許文献1参照）。

また、ペースト状の異方導電性粘着剤では、導電性微粒子が絶縁性の粘着剤に均一に分散されていないために導電性微粒子同士が凝集してしまい、隣り合う電極をショートさせてしまうという問題があった（例えば、特許文献2参照）。

#### 【0007】

そこで、本発明者らは、取り扱う際にも導電性微粒子が粘着性樹脂フィルム上に保持され、更に導電性微粒子の一部が粘着性樹脂フィルムから露出している導電接続フィルムを開発した（例えば、特許文献3参照）。

この導電接続フィルムによって、電極と導電性微粒子との間に絶縁性の粘着剤が残らず、微粒子が凝集しないために高い接続信頼性を得ることができた。

#### 【0008】

**【特許文献 1】**

特許第 3114162 号公報（特許請求の範囲）

**【特許文献 2】**

特開昭 63-231889 号公報（図 2）

**【特許文献 3】**

特開 2002-313143 号公報（特許請求の範囲）

**【0009】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、本発明者は、この導電接続フィルムが、例えば、エレクトロニクス製品の接続部分や自動車のライト部分に用いられた場合、その使用中にプレッシャークッカー試験（PCT）等に代表される高温高湿の環境に達してしまうと、微粒子の保持性とフィルムの形状保持性の両立が困難となっているとの知見を得た。

**【0010】**

具体的には、この導電接続フィルムに対して微粒子の保持性を高めるために室温での硬化前のフィルムの微粒子に対する粘着性を高くすると、硬化後でも高温高湿下では導電接続フィルムが軟化して形状保持性が低下し、接続信頼性が低下してしまうという問題が発生する。また、高温高湿下でも軟化しないように高温高湿下での形状保持性を高くすると、室温でのフィルムの微粒子に対する粘着性が低下するために微粒子の保持性が低下するという問題が発生する。

**【0011】**

本発明は、上記問題に鑑み、室温での微粒子に対する粘着性と高温高湿下での形状保持性の両立を保ちながら高い接続信頼性が得られる導電接続フィルムを提供することを目的とする。

**【0012】****【課題を解決するための手段】**

上記問題を解決するため、請求項 1 に記載の発明は、可塑剤の添加によって粘着性が与えられる樹脂及び室温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂を含む粘着性樹脂組成物からなる粘着性樹脂フィルムと、導電性微粒子によって形成される導

電接続フィルムであって、前記粘着性樹脂フィルムは、硬化前の粘着性樹脂フィルムの動的粘弾性に基づく  $\tan \delta$  のピーク温度が  $-20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  の範囲にあり、硬化後の  $\tan \delta$  のピーク温度が  $120^{\circ}\text{C}$  以上であるとともに、前記粘着性樹脂フィルムの任意の位置に導電性微粒子が埋設され、少なくとも前記導電性微粒子の一部が前記粘着性樹脂フィルムから露出してなることを特徴とする導電接続フィルムとしている。

#### 【0013】

また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の硬化後の粘着性樹脂フィルムに対して、気温  $120^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 85%、試験時間 12 時間の条件でブレッシャークッカー試験を行った後の硬化後の粘着性樹脂フィルムの伸び率が 5% 以内であることを特徴とする導電接続フィルムとしている。

#### 【0014】

また、請求項3に記載の発明は、前記粘着性樹脂フィルムが更にジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の導電接続フィルムとしている。

#### 【0015】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の導電接続フィルムは、粘着性樹脂フィルム及び導電性微粒子によって形成されるものである。

#### 【0016】

粘着性樹脂フィルムは、可塑剤の添加によって粘着性が与えられる樹脂及び室温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂を含む粘着性樹脂組成物から構成され、室温で粘着性を有している。

#### 【0017】

可塑剤の添加によって粘着性が与えられる樹脂としては特に限定されないが、例えば、ブチラール樹脂に代表されるビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等の樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、高い耐熱性を有しながら可塑剤によって粘着性が与えられるため、比較的高いガラス転移温度を有する高分子量重合体であることが好ましい。

## 【0018】

可塑剤としては、室温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂が用いられる。なお、ナフタレン型エポキシ樹脂とは、エポキシ基を有するナフタレン骨格からなる熱硬化性エポキシ樹脂である。エポキシ樹脂が剛直なナフタレン骨格を有していることによって、硬化後の粘着性樹脂フィルムが高温高湿下において高い形状保持性を得ることができる。

## 【0019】

ここで、「硬化前」とは、所定の温度以上に加熱されることによって粘着性樹脂フィルムが熱硬化する前の状態をいい、「硬化後」とは、粘着性樹脂フィルムが熱硬化した後の状態をいう。

なお、本発明における粘着性樹脂フィルムは、一般に、20～230℃の温度範囲で熱硬化する。

## 【0020】

また、このナフタレン型エポキシ樹脂は、通常異性体を含むために、融点が室温以下となっているので、得られる粘着性樹脂フィルムが低温で取り扱われても粘着性を有することができる。従って、比較的高いガラス転移温度を有する高分子量重合体からなる樹脂組成物に粘着性を与える場合、室温で液状のエポキシ樹脂を用いることによって可塑化の効果を発揮し、低温で取り扱われても微粒子に対する粘着性と高温高湿下での形状保持性を両立できる粘着性樹脂フィルムを得ることができる。

## 【0021】

室温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂としては、例えば、1-グリシジルナフタレン、2-グリシジルナフタレン、1,2-ジグリシジルナフタレン、1,6-ジグリシジルナフタレン、トリグリシジルナフタレン、1,2,5,6-テトラグリシジルナフタレン等が挙げられる。

## 【0022】

また、このようなエポキシ樹脂は架橋性を有するものが好適に用いられる。エポキシ樹脂が架橋性を有することによって硬化後に高い耐熱性の粘着性樹脂フィルムを得ることができる。エポキシ樹脂に含まれるエポキシ基の数は、1分子あ

たり平均1個以上であることが好ましく、1分子あたり平均2個以上であることが更に好ましい。ここで、1分子あたりのエポキシ基の数は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の総数をエポキシ樹脂分子の総数で除算して求めることができる。

#### 【0023】

また、本発明における粘着性樹脂組成物は、適度な弾性や柔軟性、形状保持性、形状回復性を与えるために、高分子量重合体又はその複合物を添加されてもよい。

#### 【0024】

高分子量重合体の分子量としては、重量平均分子量が1万以上であることが好ましく、10万以上であることがより好ましく、30万以上であることが更に好ましい。重量平均分子量が1万未満の場合、得られる粘着性樹脂フィルム上での凝集力が低下し、粘着性樹脂フィルム上に塗布した糊や塗料等の塗工物をはじきやすくなってしまう。

このような高分子量重合体としては、例えば、アクリル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、ブチラール樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのうち、アクリル樹脂が好適に用いられる。

#### 【0025】

ここで、本発明の粘着性樹脂フィルムは、硬化前における  $\tan \sigma$  のピーク温度及び硬化後における  $\tan \delta$  のピーク温度がそれぞれ特定された範囲を有すると共に、粘着性樹脂フィルムの硬化後の室温での線膨張係数及び厚さがそれぞれ所定の範囲内であることが好ましい。

#### 【0026】

粘着性樹脂フィルムは、硬化前における  $\tan \delta$  のピーク温度が、 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $40^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、好ましくは $0\sim 35^{\circ}\text{C}$ の範囲である。これによって、粘着性樹脂フィルムは、室温領域又は若干の加熱によって微粒子に対する粘着性を発揮することができ、室温領域付近で高い微粒子の保持性を得ることができる。なお、 $\tan \delta$  のピーク温度とは、動的粘弾性に基づいて測定された温度であり、



$\tan \delta$  は、例えば動的粘弾性の測定において力学的損失正接と称される値である。

#### 【0027】

硬化前の  $\tan \sigma$  のピーク温度が  $-20^{\circ}\text{C}$  未満であると粘着性樹脂フィルム上の凝集力が低下するために、セパレーターから剥がれ難くなったり、導電性微粒子を埋設するための穴を加工した後、その穴に樹脂が流れ込んで穴が埋まってしまったりしてしまう。

また、 $\tan \sigma$  のピーク温度が  $40^{\circ}\text{C}$  を超えると室温での微粒子に対する粘着性が低下し、微粒子を保持することが困難になってしまう。

#### 【0028】

また、粘着性樹脂フィルムは、硬化後における  $\tan \delta$  のピーク温度は  $120^{\circ}\text{C}$  以上であり、好ましくは  $160^{\circ}\text{C}$  以上である。これによって、高温時の軟化を防ぐことができるため、高温時において高い接続信頼性を有することができる。

$\tan \sigma$  のピーク温度が  $120^{\circ}\text{C}$  未満であるとプレッシャークッカー試験等に代表される高温高湿下の環境下では粘着性樹脂フィルムが軟化し、接続信頼性が低下してしまう。

#### 【0029】

粘着性樹脂フィルムは、硬化後の室温での線膨張係数が  $10 \sim 200 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  であることが好ましく、 $20 \sim 150 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  であることがより好ましく、 $30 \sim 100 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  であることが更に好ましい。線膨張係数が  $10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  未満であると、導電性微粒子との線膨張の差が大きくなりやすくなるため、得られた導電接続フィルムに熱サイクル等がかかった場合、導電性微粒子の線膨張に追従することができず、高い接続安定性を維持することが困難となる場合がある。一方、線膨張率が  $200 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  を超えると、熱サイクル等がかかった際に隣り合う電極間が広がりすぎ、導電性微粒子が電極から離れて接続不良の原因になることがある。

#### 【0030】

粘着性樹脂フィルムの厚さは、導電性微粒子の平均粒径の  $1/2 \sim 2$  倍であることが好ましく、 $2/3 \sim 1.5$  倍であることがより好ましく、 $3/4 \sim 1.3$

倍であることが更に好ましく、0.8～1.2倍であることが特に好ましく、0.9～1.1倍であると著しい効果が得られるため、最も好ましい。

粘着性樹脂フィルムの厚さが導電性微粒子の平均粒径の1/2倍未満であると、粘着性樹脂フィルムが電極基板を支持することが困難になる。一方、粘着性樹脂フィルムの厚さが導電性微粒子の平均粒径の2倍を超えると、導電性微粒子が電極に届かず接続不良の原因となることがある。特に、素子及び基板の電極上にバンプがあるような場合、粘着性樹脂フィルムの厚さは導電性微粒子の平均粒径の1倍以上であることが好ましく、逆に電極上にバンプがない場合には1倍以下であることが好ましい。

#### 【0031】

室温で液状のエポキシ樹脂を硬化させる硬化剤として、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物硬化剤、フェノール硬化剤、アミン硬化剤、潜在性硬化剤が挙げられる。これらの硬化剤は、本発明の目的を達成する上で支障の無い範囲であれば特に制限なく用いることができる。

また、硬化剤とともに硬化促進剤を添加することによって硬化速度を調整することが好ましい。硬化促進剤として、イミダゾール、3級アミン等があげられる。

#### 【0032】

粘着性樹脂フィルムには、導電性微粒子を埋設するための貫通穴が設けられているのが好ましい。貫通穴を設ける位置としては特に限定されず、接続対象である基板やチップに従い適宜選択されればよく、導電接続すべき対向する基板の電極と同じ位置に任意に設けることができる。

なお、粘着性樹脂フィルムに貫通穴を設ける場合、貫通穴は、平均穴径、穴径のアスペクト比及び穴径のCV値が、後述するそれぞれ所定の範囲内であることが好ましい。

#### 【0033】

貫通穴の平均穴径は、導電性微粒子の平均粒径の1/2～2倍であることが好ましく、2/3～1.3倍であることがより好ましく、4/5～1.2倍であることが更に好ましく、0.9～1.1倍であることが特に好ましく、0.95～

1. 0.5倍であることが最も好ましい。

貫通穴の平均穴径は、導電性微粒子の平均粒径の1/2倍未満であったり2倍を超えたりすると、埋設された導電性微粒子が貫通穴からズレ易くなる。

#### 【0034】

貫通穴の穴径のアスペクト比は2未満であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましく、1.3以下であることが更に好ましく、1.1以下であることが特に好ましい。

なお、貫通穴の穴径のアスペクト比とは、穴径の平均長径を平均短径で割った値である。アスペクト比が2以上であると、埋設された導電性微粒子が貫通穴からズレ易くなる。

#### 【0035】

貫通穴の穴径のCV値は10%以下であることが好ましく、5%以下がより好ましく、2%以下であることが更に好ましく、1%以下であると著しい効果が得られるため、特に好ましい。なお、貫通穴の穴径のCV値は、 $(\sigma/D_n) \times 100\%$  ( $\sigma$ は穴径の標準偏差を表し、 $D_n$ は平均穴径を表す) で表される値である。

穴径のCV値が10%を超えると、穴径が不揃いとなり、埋設した導電性微粒子が粘着性樹脂フィルムの貫通穴からズレ易くなる。

#### 【0036】

本発明の導電接続フィルムは、粘着性樹脂フィルムの任意の位置に多数の導電性微粒子が埋設され、少なくとも導電性微粒子の一部が粘着性樹脂フィルムから露出しているものである。このため、導電接続フィルムは、微細な対向する電極を接続するに際し、隣接する電極間のリークがなく、接続信頼性の高い電氣的接続を短時間で容易に行うことができる。

#### 【0037】

なお、導電性微粒子が埋設される位置は、1つの導電性微粒子が粘着性樹脂フィルムの片面のみに露出するように埋設されている場合に限られず、粘着性樹脂フィルムの両面に露出するように埋設されていてもよい。また、導電性微粒子は、粘着性樹脂フィルムの両面にそれぞれ設けられていてもよい。

## 【0038】

導電性微粒子は、粘着性樹脂フィルムに設けられた貫通穴に埋設されていることが好ましい。導電性微粒子を埋設する方法としては、導電性微粒子に対して貫通穴を通して吸引する方法や、貫通穴上で導電性微粒子を押圧する方法等が挙げられる。

また、粘着性樹脂フィルムに貫通穴が設けられていない場合、粘着性樹脂フィルムの上で導電性微粒子を押圧することによって埋設してもよい。このとき、粘着性樹脂フィルムの粘着性によって導電性微粒子が安定に保持された状態で埋設される。なお、粘着性樹脂フィルムの粘着性が弱い場合、粘着性樹脂フィルムが硬化しない程度の加熱をすることによって粘着性を高めてもよい。

また、埋設された導電性微粒子は、粘着性樹脂フィルムの内部に重心があることが好ましい。これによって、安定した状態で埋設することができる。

## 【0039】

導電性微粒子は導電性を有していれば特に限定されないが、例えば、金属、カーボン等の導電性無機物や導電性高分子からなるもの、樹脂からなる高分子量重合体、非導電性無機物、非導電性化合物等の最外層にメッキ処理等の方法によって導電被覆膜を設けたもの、又は、導電性無機物や導電性高分子の最外層に導電被覆膜を設けたもの等が挙げられる。これらのうち、適度な弾性や柔軟性、回復性を有する球状のものが得やすいという点から、高分子量重合体からなるコアの表面に導電被覆膜が形成されたものが好ましい。

## 【0040】

導電被覆膜としては金属からなるものが好ましい。金属としては特に限定されないが、ニッケル、金、銀、アルミニウム、銅、ハンダ、錫を含むものが挙げられる。この導電被覆膜は、電極との接触抵抗、導電性及び酸化劣化しないという点から最外層に金を用いたものが好ましい。また、導電被覆膜には、複層化のためのバリア層やコアと金属との密着性を向上するためにニッケル層を有していることが好ましい。

## 【0041】

導電被覆膜の厚さは、十分な導通と剥がれない程度の皮膜強度が得られれば特

に限定されないが、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上では著しく効果が高まる。また、導電被膜層の厚さは、コアの特性が失われない程度であれば特に限定されないが、導電性微粒子の直径の $1/5$ 以下であることが好ましい。

#### 【0042】

導電性微粒子のコアとなる高分子量重合体としては特に限定されず、例えば、フェノール樹脂、アミノ樹脂、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の熱可塑性樹脂；硬化性樹脂、架橋樹脂、有機無機ハイブリッド重合体等が挙げられる。これらのうち、耐熱性の点から架橋樹脂が好ましい。また、必要に応じて充填物を含んでいてもよい。

#### 【0043】

また、導電性微粒子は、平均粒径、粒径のアスペクト比、粒径のCV値、抵抗値、圧縮回復率、線膨張係数及びK値が、後述するそれぞれ所定の範囲内であることが好ましい。

#### 【0044】

導電性微粒子の平均粒径は $10\sim 800\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $20\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $40\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、電極や基板の平滑性の精度の問題から導電性微粒子が電極と接触せず導通不良を発生する恐れがある。また、平均粒径が $800\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、微細間隔の電極に対応できずに隣接電極をショートさせてしまう恐れがある。

なお、導電性微粒子の平均粒径は、任意の100個の導電性微粒子を顕微鏡で観察することにより得られたものである。

#### 【0045】

導電性微粒子の粒径のアスペクト比は、 $1.3$ 未満であることが好ましく、 $1.1$ 未満であることがより好ましく、 $1.05$ 未満であると著しく効果が高まる。

。 粒径のアスペクト比が1.3以上であると、微粒子が不揃いとなるため、短径部分が電極に届かずに接続不良を起こしてしまう恐れがある。

なお、粒径のアスペクト比は導電性微粒子の平均長径を平均短径で割った値である。

製造法にもよるが、一般に導電性微粒子は粒径アスペクト比が高いものが多いので、本発明で用いる導電性微粒子は、変形可能な状態で表面張力を利用する等の方法で球形化処理をして球状にされたものであることが好ましい。

#### 【0046】

導電性微粒子の粒径のCV値は、5%以下であることが好ましく、2%以下であることがより好ましく、1%以下であると著しく効果が高まる。

粒径のCV値が5%を超えると、粒径が不揃いとなるため、小さい微粒子が電極に届かずに接続不良を起こしてしまう恐れがある。

なお、粒径のCV値は、 $(\sigma_2/D_{n2}) \times 100\%$  ( $\sigma_2$ は粒径の標準偏差を表し、 $D_{n2}$ は数平均粒径を表す) で表される。

通常の導電性微粒子は粒径のCV値が大きいため、本発明で用いる導電性微粒子は分級等により粒径を揃える必要がある。特に $200\mu\text{m}$ 以下の微粒子は精度良く分級することが困難なため、篩や気流分級、湿式分級等を組み合わせて分級することが好ましい。

#### 【0047】

導電性微粒子の抵抗値は、平均粒径の10%を圧縮したとき、 $1\Omega$ 以下であることが好ましく、 $0.3\Omega$ 以下であることがより好ましく、 $0.05\Omega$ 以下であることが更に好ましく、 $0.01\Omega$ 以下電流駆動型の素子でも高い信頼性を保ったまま対応が可能になる等著しく効果が高まるので特に好ましい。

導電性微粒子の抵抗値が $1\Omega$ を超えると、十分な電流値を確保することが困難になったり、高い電圧に耐えることが困難になるため、素子が正常に作動しなくなる場合がある。

#### 【0048】

導電性微粒子の圧縮回復率は、5%以上であることが好ましく、20%以上で

あることがより好ましく、50%以上であることが更に好ましく、80%以上では特に著しい効果が得られる。

なお、導電性微粒子の圧縮回復率は、20℃、10%の圧縮変形状態における形状回復率であり、特表平6-503180号公報に準拠して、微小圧縮試験器（島津製作所社製、PCT-200）を用い、ダイヤモンド製の直径50  $\mu\text{m}$ の円柱平滑端面で、架橋重合体微粒子を圧縮速度0.28 mN/s、原点荷重値1.0 mN、反転荷重値10 mNの条件で圧縮し、反転の点までの変位差の比を%で表した値である。

圧縮回復率が5%未満であると、衝撃等により対向する電極間が瞬間的に広がった際それに追従することができず、瞬間的に電氣的接続が不安定になる恐れがある。

#### 【0049】

導電性微粒子の線膨張係数は、10~200 ppm/℃であることが好ましく、20~150 ppm/℃であることがより好ましく、30~100 ppm/℃であることが更に好ましい。

なお、導電性微粒子の線膨張係数は公知の方法によって測定することができる。

室温での線膨張係数が10 ppm/℃未満であると、導電性微粒子は、フィルムとの線膨張の差が大きいために、熱サイクル等がかかった際フィルムの伸びに追従することが困難となり、電氣的接続が不安定になる恐れがある。また、室温での線膨張係数が200 ppm/℃を超えると、フィルムが基板と粘着されている場合には、熱サイクル等がかかった際に電極間が広がりすぎて、その粘着部分が破壊されて電極の接続部に応力が集中するため、導通不良等を起こす恐れがある。

#### 【0050】

導電性微粒子のK値は、400~15000 N/mm<sup>2</sup>であることが好ましく、1000~10000 N/mm<sup>2</sup>であることがより好ましく、2000~8000 N/mm<sup>2</sup>であることが更に好ましく、3000~6000 N/mm<sup>2</sup>であることが特に好ましい。

なお、導電性微粒子のK値は、 $(3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ の式(単位はN/mm<sup>2</sup>)で表され、球体の硬さを普遍的かつ定量的に表す値である。具体的には、導電性微粒子を、特表平6-503180号公報に準拠して微小圧縮試験器(島津製作所社製、PCT-200)を用いてダイヤモンド製の直径50μmの円柱の平滑端面で、圧縮硬度0.27g/秒、最大試験荷重10gで圧縮して算出される値である。なお、Fは20℃、10%圧縮変形における荷重値(N)、Sは圧縮変位(mm)、Rは半径(mm)を示す。

K値が400N/mm<sup>2</sup>未満であると、対向する電極に導電性微粒子が充分食い込むことができないため、電極表面が酸化されている場合等に導通がとれなかったり接触抵抗が大きく導通信頼性が低下したりすることがある。一方、K値が15000N/mm<sup>2</sup>を超えると、対向電極で挟み込んだ際に電極に局部的に過度の圧力がかかり素子が破壊されたり、粒径の大きな導電性微粒子のみにより電極間のギャップが決まってしまう粒径の小さい導電性微粒子が電極に届かず接続不良の原因となったりすることがある。

#### 【0051】

本発明における粘着性樹脂組成物、従って粘着性樹脂フィルムには、必要に応じて、密着性向上剤、充填剤、補強剤、粘度調整剤、揺変剤、安定剤、酸化防止剤、着色剤、脱水剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤、防カビ剤等の添加剤が添加されてもよい。これらの添加物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0052】

密着性向上剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等の公知の密着性向上剤が挙げられる。

シランカップリング剤としては、例えば、アミノシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、ウレイドシランカップリング剤、イソシアネートシランカップリング剤、ビニルシランカップリング剤等が挙げられるが、硬化速度やナフタレン型エポキシ樹脂との親和性の観点から、アミノシランカップリング剤が好適に用いられる。

#### 【0053】



充填剤としては、純度や線膨張率の観点から、例えば、シリカ、ガラス繊維、アルミナ微粒子等の無機物や、低分子量の有機物等、公知の充填剤が挙げられる。このうち、シリカが好適に用いられ、特にイオン不純物の少ない球状熔融シリカが好適に用いられる。

充填剤の平均粒径は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ が更に好ましい。充填剤の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると塗工溶液作成時の粘度が高すぎるため、導電接続フィルムの塗工程が困難になる。また、充填剤の平均粒径が $100 \mu\text{m}$ を超えると、導電接続フィルムの厚さが薄い場合、表面に充填剤による凹凸ができるために外見が悪くなったり、導電性微粒子と電極との接触が悪くなり、高い接続信頼性を得ることが困難になってしまう。

#### 【0054】

本発明の導電接続フィルムの用途としては特に限定されないが、例えば、液晶ディスプレイ、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器等のエレクトロニクス製品において、半導体素子等の小型の部品を基板に電氣的に接続したり、基板同士を電氣的に接続する方法のうち、微細な電極を対向させて接続する際に好適に使用される。

また、ガラス回路基板の製造過程において、自動車のライト部分等のガラス表面に導通回路を設ける方法のうち、ガラス表面と導通回路の電極面を対向させて接続する際に好適に使用される。

#### 【0055】

また、本発明の導電接続フィルムは、単層の基板に対しても使用することができ、スルーホール等の手段によって複数の層からなる基板に対しても使用することができる。

#### 【0056】

本発明の導電接続フィルムは、特にベアチップの接合用として好適に用いられる。

通常、ベアチップを接合する際にフリップチップを用いる場合にはバンプが必要となるが、本発明の導電接続フィルムを用いた場合、導電性微粒子がバンプの役目を果たすので、バンプを使用せずに接続することが可能となる。このため、

。 バンプ作製における煩雑な工程を省くことができるという大きなメリットがある。

#### 【0057】

また、導電性微粒子が上述したような好ましいK値やCV値等を有するものである場合は、アルミニウム電極等の酸化されやすい電極であっても、その酸化膜を破って接続することができる。

#### 【0058】

本発明の導電接続フィルムと上記基板、バンプ無しのチップとの接続方法としては、例えば、以下のような方法が挙げられる。

表面に電極が形成された基板又はチップの上に、導電性微粒子が電極の位置にくるように本発明の導電接続フィルムを載せ、もう一方の電極面を有する基板又はチップを電極の位置が合うように置く。この状態で加熱又は加圧等によって導電接続フィルムを介して接続する。

なお、加熱又は加圧には、ヒーターが付いた圧着機やボンディングマシーン等が好適に用いられる。

#### 【0059】

本発明の導電接続フィルムを用いて接続してなる導電接続構造体は、フィルムの接続端面から水分等の浸入による不具合が発生しないようフィルムの周囲が封止されていることが好ましい。

封止に用いられる封止材としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、又は無機材料等が好適に用いられる。

#### 【0060】

また、本発明の粘着性樹脂フィルムにおいては、気温120℃、相対湿度85%、試験時間12時間の条件でプレッシャークッカー試験を行った後の粘着性樹脂フィルムの伸び率が5%以内であること、すなわち軟化しにくいことが好ましい。ここで、プレッシャークッカー試験とは、一般に、電子部品の耐久性評価の加速試験の内、不飽和型の蒸気圧試験であって、高温高湿の環境下における耐熱耐湿性を測定する試験である。

## 【0061】

さらに、本発明の粘着性樹脂フィルムには、ナフタレン型エポキシ樹脂と共に、粘着性を損なうことなく疎水性の樹脂成分であるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が含まれているのが好ましい。粘着性樹脂フィルムは、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が含まれていることによって疎水化され、プレッシャークッカー試験等に代表される高温高湿下でも高い疎水性を発揮することができる。

また、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、低い重合度又は低い軟化点を有するものであることが好ましい。低い重合度又は低い軟化点を有することによって室温での微粒子に対する粘着性を高めることができる。

## 【0062】

ここで、粘着性樹脂フィルムが硬化前の室温での粘着性と硬化後の高温高湿下での形状保持性を高いレベルで両立可能な好ましい樹脂組成物として、可塑剤の添加によって粘着性が与えられる樹脂 5～15 重量%、ナフタレン型エポキシ樹脂 10～50 重量%、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 45～75 重量%が挙げられる。

## 【0063】

## 【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

## 【0064】

## (実施例 1)

樹脂組成物の調製

下記の化合物を、溶媒である酢酸エチルに溶解させ、ホモディスパー型攪拌機を用いて攪拌速度 3000 rpm で均一に攪拌して樹脂組成物の酢酸エチル溶液を調製した。なお、酢酸エチルは、下記の化合物の合計が 40 重量%となるように調整した。

・可塑剤の添加によって粘着性を与えられる樹脂

ブチラル樹脂（積水化学社製 BX-5Z） 10 重量部

・エポキシ樹脂（可塑剤を兼ねる）

室温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂 45重量部

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 45重量部

・エポキシ樹脂硬化剤

ジシアンジアミド 5重量部

・エポキシ樹脂硬化促進剤

イミダゾール 1.5重量部

・密着性向上剤

アミノシランカップリング剤 2重量部

【0065】

粘着性樹脂フィルムの作製

得られた樹脂組成物の酢酸エチル溶液を、表面に離型処理が施された厚さ50  $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの面上に、乾燥後の厚さが42  $\mu\text{m}$ となるようにバーコーターを用いて一面に塗工した。その後、110℃で樹脂組成物を5分間乾燥させた。この樹脂組成物が塗工されたPETフィルムを2枚作成し、それぞれのPETフィルム上の樹脂組成物が向き合うように80℃でラミネート加工を施して粘着性樹脂フィルムを得た。粘着性樹脂フィルムは、2枚のPETフィルムの間に樹脂組成物が挟まれた状態となっている。

【0066】

導電性微粒子の作製

シード重合によって得られたビニルベンゼンとスチレンとの共重合高分子微粒子に対して、無電解メッキによって表面に0.2  $\mu\text{m}$ のニッケルメッキ層を設け、更にその上に電解メッキによって2.3  $\mu\text{m}$ の金メッキ層を設けた。更にこの共重合高分子微粒子を分級することによって導電性微粒子を得た。この導電性微粒子は、平均粒径105  $\mu\text{m}$ 、アスペクト比(粒径の長径/粒径の短径)1.03、粒径のCV値1%、圧縮回復率60%、室温での線膨張率50 ppm/℃、抵抗値0.01  $\Omega$ 、K値4000 N/mm<sup>2</sup>であった。

【0067】

導電性微粒子の埋設

長さ2 cm、幅2 cmの上記粘着性樹脂フィルムに対して、ICチップの電極

の位置と合うようにCO<sub>2</sub>レーザーを用いて、1cm角あたり172ピンの電極端子を形成するために表面120μm、裏面85μmのテーパ状の貫通穴を複数列に配列するようにあけた。この列の間隔は約4mm、各列の各貫通穴は200μmのピッチで並んでおり、それぞれの貫通穴は、穴径のCV値2%、アスペクト比（穴の長径／穴の短径）1.04となっている。

#### 【0068】

この粘着性樹脂フィルムの裏側に対して、全ての貫通穴を覆い、なおかつ漏れないように直径8mmの吸い口を当て、-50kPaの真空度で吸引を行いながら粘着性樹脂フィルムの表側にある導電性微粒子の吸着を数秒間行った。この際、吸い口には粘着性樹脂フィルムの支持用に目開き50μmの鋼製メッシュを備え付け、更に除電を行いながら粘着性樹脂フィルムの貫通穴以外に導電性微粒子が吸着しないように吸引を行った。導電性微粒子の吸引によって、粘着性樹脂フィルムの各貫通穴には導電性微粒子が1つずつ過不足なく埋設された後、吸引を停止して導電接続フィルムを得た。

なお、吸引後、念のため表面を柔軟なブラシを用いて異物の除去を行った。また、この段階での導電接続フィルムは未硬化の状態になっている。

#### 【0069】

##### （実施例2）

実施例1で用いた可塑剤の添加によって粘着性を与えられる樹脂を、架橋性のエポキシ基含有アクリル樹脂（エポキシ等量340、重量平均分子量20万、「マーブルーフG-2050M」、日本油脂社製）10重量部としたこと以外は実施例1と同様にし、試験片を得た。

#### 【0070】

##### （実施例3）

実施例1で用いた可塑剤の添加によって粘着性を与えられる樹脂を、架橋性のエポキシ基含有アクリル樹脂10重量部とし、エポキシ樹脂を、室温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂25重量部及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂65重量部、エポキシ樹脂硬化剤をトリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸50重量部、エポキシ樹脂硬化促進剤をイミダゾール4重量部としたこと以外は実施例

1と同様にし、試験片を得た。

【0071】

(比較例1)

実施例1で用いたエポキシ樹脂を、ナフタレン型エポキシ樹脂15重量部及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂75重量部としたこと以外は実施例1と同様にし、試験片を得た。

【0072】

(比較例2)

実施例1で用いた可塑剤の添加によって粘着性を与えられる樹脂を、架橋性のエポキシ基を側鎖に有するゴム状アクリル樹脂(重量平均分子量70万、エチルアクリレート49.5重量部とグリシジルメタクリレート0.5重量部との共重合高分子体)50重量部、エポキシ樹脂をオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂50重量部、エポキシ樹脂硬化促進剤をイミダゾール10重量部とし、また、密着性向上剤を用いないとしたこと以外は実施例1と同様にし、試験片を得た。

【0073】

(比較例3)

実施例1で用いた可塑剤の添加によって粘着性を与えられる樹脂を、架橋性のエポキシ基を側鎖に有するゴム状アクリル高分子30重量部、可塑剤としてのエポキシ樹脂をジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂70重量部及びエポキシ樹脂硬化剤をグアニジン系エポキシ樹脂硬化剤5重量部、エポキシ樹脂硬化促進剤をイミダゾールとしたこと以外は実施例1と同様にし、試験片を得た。

【0074】

(比較例4)

実施例1で用いた可塑剤の添加によって粘着性を与えられる樹脂を、固体状ビスA型エポキシ樹脂30重量部、可塑剤としてのエポキシ樹脂をビスフェノールA型エポキシ樹脂70重量部、エポキシ樹脂硬化促進剤をイミダゾール3重量部としたこと以外は実施例1と同様にし、試験片を得た。

【0075】

## (導電性微粒子の保持性の測定)

上述の実施例で得られた導電接続フィルムを導電性微粒子が露出した面を下側にむけたときに導電性微粒子が落下するかを測定した。

## 【0076】

(硬化前の  $\tan \delta$  のピーク温度の測定)

上述の実施例で得られた粘着性樹脂フィルムを  $170^{\circ}\text{C}$  で 30 分間加熱して熱硬化させたものに対し、 $\tan \delta$  測定機（アイティー計測社製「DVA-200」）を用いて、毎分  $3^{\circ}\text{C}$  の昇温速度で引っ張りモードで  $\tan \delta$  のピークを示す温度を測定した。2 つ以上のピークが観測されたときは、最も  $\tan \delta$  の値が大きい値を示す温度を読み取った。

## 【0077】

(硬化後の  $\tan \delta$  のピーク温度の測定)

上述の実施例で得られた粘着性樹脂フィルムを、 $\tan \delta$  測定機を用いて、毎分  $3^{\circ}\text{C}$  の昇温速度で引っ張りモードで  $\tan \delta$  のピークを示す温度を測定した。2 つ以上のピークが観測されたときは、最も大きな  $\tan \delta$  のピーク値を示す温度を読み取った。

## 【0078】

## (プレッシャークッカー試験 (PCT) 環境下における接続信頼性の測定)

上述の実施例で得られた導電接続フィルムを、デイジーチェーンに接続された 172 ピンのガラスエポキシからなる電極基板の上に、電極の位置と導電性微粒子の位置が合うように載せて  $9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$  で 30 秒間圧着した。なお、上述の実施例で得られた導電接続フィルムは、 $200 \mu\text{m}$  ピッチで導電性微粒子が埋設されている。

圧着後、導電接続フィルムを介して  $1 \text{ cm}$  角のシリコン基板と電極基板とを接合し、 $190^{\circ}\text{C}$  15 秒、 $230^{\circ}\text{C}$  15 秒の順に加熱を行い、 $125^{\circ}\text{C}$  で 1 時間養生することによって接続構造体を得た。

この接続構造体に対して、室温で全ての電極が高い接続安定性を有することを確認した後、接続構造体をプレッシャークッカー試験環境下 ( $120^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 85%) に移し、プレッシャークッカー試験環境下での接続構造体の接続抵抗

値が10%変化するまでの時間を測定した。

#### 【0079】

(プレッシャークッカー試験環境下におけるクリープ性能の測定)

上述の実施例で得られた粘着性樹脂フィルムを重ね合わせた状態で170℃で30分間加熱することによって約800 $\mu$ mの厚さの熱硬化させた粘着性樹脂フィルムとした後、5mm幅に切断することによって、10cm×5mmの短冊状の粘着性樹脂フィルムとした。

この短冊状の粘着性樹脂フィルムに対して、200gの錘をプレッシャークッカー試験環境下(120℃、相対湿度85%)で12時間つるした時の伸び率を測定した。

#### 【0080】

(プレッシャークッカー試験環境下における吸水率の測定)

上述の実施例で得られた粘着性樹脂フィルムを170℃で30分間加熱して熱硬化させたものに対し、プレッシャークッカー試験環境下(85℃、相対湿度85%)で24時間放置した時の粘着性樹脂フィルムの吸水率(%)を測定した。なお、吸水率は、プレッシャークッカー試験前の熱硬化した粘着性樹脂フィルム重量に対するプレッシャークッカー試験後の粘着性樹脂フィルム重量の増加率とした。

#### 【0081】

表1にそれぞれの実施例、比較例における測定結果を示す。

#### 【0082】



【表 1】

樹脂組成物を構成する化合物		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
可塑剤の添加によって 粘着性を与えられる樹脂	フチラル樹脂	10			10			
	エポキシ基含有アクリル樹脂		10	10		50	30	
	ゴム状アクリル樹脂							30
	ビスA型エポキシ樹脂							
	室温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂	45	45	25	15			
エポキシ樹脂 (可塑剤を兼ねる)	ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂	45	45	65	75		70	
	オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂					50		70
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂							5
	ジシアジアミド	5	5		5	5		
	グアニジン						5	
エポキシ樹脂硬化剤	トリアルギルテトラヒドロ無水フタル酸			50				
	イミダゾール	15	15	4	1.5	10	10	3
	アミノランカブリング剤	2	2	2	2		2	2
	導電性微粒子の保持性	○	○	○	×	○	○	○
	硬化前の接着性樹脂フィルム $\tan \delta$ のピーク温度(°C)	32	33	38	60	15	20	30
プレッシャークッカー試験環境下におけるクリープ性能(%)	硬化後の接着性樹脂フィルム $\tan \delta$ のピーク温度(°C)	224	203	180	-	7	12	110
	プレッシャークッカー試験環境下における接線信頼性(h)	>400	>400	>400	-	<50	<50	<50
	プレッシャークッカー試験環境下におけるクリープ性能(%)	1.5	3.2	3.7	-	22	切れ	-
	プレッシャークッカー試験環境下における吸水率(%)	2.8	1.8	0.4	-	-	-	-
	プレッシャークッカー試験環境下における吸水率(%)							

## 【0083】

表1から明らかなように、実施例1～3では、硬化前の $\tan \delta$ のピーク温度を40℃以下にすることによって導電性微粒子の高い保持性を有し、かつ、硬化後の $\tan \delta$ のピーク温度を120℃以上にすることによって高い接続信頼性を得ることができた。

## 【0084】

## 【発明の効果】

本発明の導電接続フィルムは、室温における微粒子に対する粘着性が良好であると共に、電極等の被接続体と導電性微粒子との間に絶縁性の粘着剤が残らないので、高温高湿下でも高い接続信頼性を得ることができる。

また、本発明の導電接続フィルムは、プレッシャークッカー試験等に代表される高温高湿下でも粘着性樹脂フィルムの伸び率が5%以内である場合は、高温高湿下でもより高い接続信頼性を得ることができる。

また、本発明の導電接続フィルムは、前記粘着性樹脂フィルムがジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を含む場合は、プレッシャークッカー試験等に代表される高温高湿下でも高い疎水性と高い粘着性を発揮することが出来るので、高温高湿下でも接続信頼性が高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 室温での微粒子に対する粘着性と高温高湿下での形状保持性の両立を保ちながら高い接続信頼性が得られる導電接続フィルムを提供する。

【解決手段】 可塑剤の添加によって粘着性が与えられる樹脂及び室温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂を含む粘着性樹脂組成物からなる粘着性樹脂フィルムと、導電性微粒子によって形成される導電接続フィルムであって、前記粘着性樹脂フィルムは、硬化前の粘着性樹脂フィルムの動的粘弾性に基づく  $\tan \delta$  のピーク温度が  $-20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  の範囲にあり、硬化後の  $\tan \delta$  のピーク温度が  $120^{\circ}\text{C}$  以上であるとともに、前記粘着性樹脂フィルムの任意の位置に導電性微粒子が埋設され、少なくとも前記導電性微粒子の一部が前記粘着性樹脂フィルムから露出してなることを特徴とする導電接続フィルム。

【選択図】 なし

特願 2003-001276

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名

積水化学工業株式会社